

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-268129

(43)Date of publication of application : 01.11.1990

(51)Int.Cl.

C07C 43/23

C07C 41/03

C07C 41/16

C08G 18/32

C08G 18/48

C08G 63/66

C08G 63/66

C08G 64/02

C08G 64/16

C08G 65/38

C08G 67/00

(21)Application number : 01-087900

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD
SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1989

(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE
IKEMOTO KENICHI
KADOMACHI HIRONORI

(54) 4,4'''-DIHYDROXYQUARTERPHENYL DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF

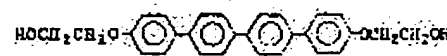
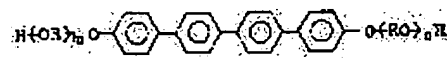
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A 4,4'''-dihydroxyquarterphenyl derivative expressed by formula I (R is alkylene; m and n are integer of ≥ 0 , provided that m and n are not simultaneously 0).

EXAMPLE: A compound expressed by formula II.

USE: A monomer for a chemically and physically excellent organic high polymer compound, e.g. polyester resin, polyurethane resin, polyether resin, polycarbonate resin or liquid crystal resin, having high performance such as high heat resistance, flame-retardant, solvent resistance or weather resistance and further, additive having excellent modification ability to other high polymer compound.

PREPARATION: 4,4'''-Dihydroxyquarterphenyl expressed by formula III is reacted with an alkylene oxide, alkylene carbonate or haloalkanol to provide the compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

~ [Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

4,4'''-DIHYDROXYQUARTERPHENYL DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF

Publication Number: 02-268129 (JP 2268129 A) , November 01, 1990

Inventors:

- SAITO TORANOSUKE
- IKEMOTO KENICHI
- KADOMACHI HIRONORI

Applicants

- SANKO CHEM CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
- SEKISUI CHEM CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 01-087900 (JP 8987900) , April 10, 1989

International Class (IPC Edition 5):

- C07C-043/23
- C07C-041/03
- C07C-041/16
- C08G-018/32
- C08G-018/48
- C08G-063/66
- C08G-063/66
- C08G-064/02
- C08G-064/16
- C08G-065/38
- C08G-067/00

JAPIO Class:

- 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY--- Organic Compounds)
- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO Keywords:

- R118 (CHEMISTRY--- Fire Resistant Resins)
- R119 (CHEMISTRY--- Heat Resistant Resins)
- R125 (CHEMISTRY--- Polycarbonate Resins)

Abstract:

NEW MATERIAL: A 4,4'''-dihydroxyquarterphenyl derivative expressed by formula I (R is alkylene; m and n are integer of ≥ 0 , provided that m and n are not simultaneously 0).

EXAMPLE: A compound expressed by formula II.

USE: A monomer for a chemically and physically excellent organic high polymer compound, e.g. polyester resin, polyurethane resin, polyether resin, polycarbonate resin or liquid crystal resin, having high performance such as high

heat resistance, flame-retardant, solvent resistance or weather resistance and further, additive having excellent modification ability to other high polymer compound.

PREPARATION: 4,4''-Dihydroxyquarterphenyl expressed by formula III is reacted with an alkylene oxide, alkylene carbonate or haloalkanol to provide the compound expressed by formula I. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 798, Vol. 15, No. 31, Pg. 1, January 24, 1991)

JAPIO

© 2001 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 3292629

4,4-Dihydroxyquaterphenyl deriv. - useful for monomers of highly functional macromolecular cpds.

Patent Assignee: SANKO KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO; SEKISUI CHEM IND CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2268129	A	19901101	JP 8987900	A	19890410	199050	B
JP 2636042	B2	19970730	JP 8987900	A	19890410	199735	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 8987900 A (19890410)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2636042	B2		8		Previous Publ. patent JP 2268129

Abstract:

JP 2268129 A

A 4,4'''-dihydroxyquaterphenyl deriv. is of formula (I). R = alkylene, each m and n = 0 or an integer of at least 1 and m and n is not 0 simultaneously.

Prepn. is by reaction of 4,4'''-dihydroxyquaterphenyl of formula (II) and an alkylene oxide, alkylene carbonate or haloalkanol to give a cpd. of formula (I).

USE/ADVANTAGE - The invention provides 4,4'''-dihydroxyquaterphenyl derivs. useful as monomers for highly functional organic macromolecular cpds. such as polyester, polyurethane, polyether and liq. crystal resins with heat, weather, solvent and chemical resistance, fire retardancy and durability and as modifiers for macromolecular cpds. and their mfg. method.

In an example, into a mixt. of 67.9g 4,4'''-dihydroxyquaterphenyl, 52.8g ethylene carbonate and 460 g sulpholane at 130-140 deg. C under stirring, is added 0.2 g anhydrous K carbonate powder and, after about 30 mins., further 0.2 g KOH powder, the mixt. is kept for 3 hrs. at the temp. and reacted for 3 hrs. at 160 deg. C., cooled and filtered by suction, the filtered mass is washed with water and methanol and dried for 2 hrs. at 100 deg. C under reduced pressure and 83.4 g of the obtd. crude prod. (crude yield: 98%) is recrystallised from sulpholane to give a cpd. of formula (I), where R = ethyl and each m and n = 1, with a m.pt. of 390 deg. C and a purity of 99.0%.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8484711

⑫ 公開特許公報(A)

平2-268129

⑮ Int. Cl.³

C 07 C 43/23
41/03
41/16

識別記号

D

庁内整理番号

7419-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)11月1日

※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-87900

⑰ 出 願 平1(1989)4月10日

⑱ 発 明 者 齊 藤 寅 之 助 大阪府茨木市山手台5丁目17-21

⑲ 発 明 者 池 本 憲 一 熊本県荒尾市増永2712-15

⑳ 発 明 者 角 町 博 記 大阪府茨木市大手町7-20

㉑ 出 願 人 株式会社三光開発科学 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号
研究所

㉒ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

㉓ 代 理 人 弁理士 山下 稔 平

最終頁に続く

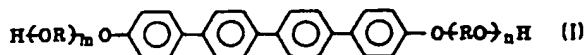
明 細 書

1. 発明の名称

4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



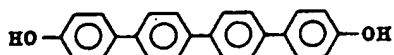
[式中、Rはアルキレン基を示し、mおよびnは0または1以上の整数を示す。ただしmとnが同時に0であることはない。]

で表わされる4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体。

2. 一般式(I)中、Rが-CH₂-CH₂-基または-CH(CH₃)-CH₂-基であり、m=n=1である請求項1

記載の4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体。

3. 式(II)

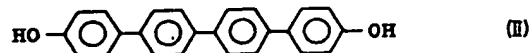


で表わされる4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニルとアルキレンオキシドを反応させる請求項1記載のジヒドロキシクォーターフェニル誘導体の製造方法。

4. アルキレンオキシドの代わりにアルキレンカーボネートを反応させる請求項3記載の製造方法。

5. アルキレンオキシドの代わりにヘロアルカノールを反応させる請求項3記載の製造方法。

6. 式(III)



で表わされる4, 4'-ジヒドロキシクォーターフェニルとエチレンカーボネートまたは(イソ)プロピレンカーボネートを反応させる請求項2記載のジヒドロキシクォーターフェニル誘導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、4,4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体およびその製造方法に関する。本発明によって提供される化合物は、高性能の有機高分子化合物のモノマーとして、又従来の高分子化合物の添加剤として優れた改質能を有するものとして、極めて注目されるものである。

〔従来の技術〕

従来有機高分子化合物のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、脂環族ジオール類、ヒドロキノン、レゾルシン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール類又はそれらのエチレンオキシド或いはプロピレンオキシド付加化合物等が列挙される。これらはポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカ

ーガネート樹脂やポリエーテル樹脂等の構成成分として使用されている。

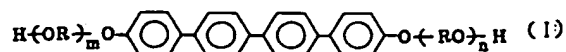
〔発明が解決しようとする問題点〕

近來、上記の如き有機高分子化合物について、さらに高性能化が要望され、特に耐熱性、耐久性、耐薬品性等において高度の品質が求められるようになった。

〔問題を解決するための手段及び効果〕

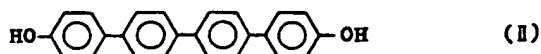
本発明者らはこの様な要望に応えるべき種々研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち本発明に従って、一般式(I)



〔式中、Rはアルキレン基を示し、mおよびnは0または1以上の整数を示す。ただしmとnが同時に0であることはない。〕

で表わされる4,4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体、および式(II)



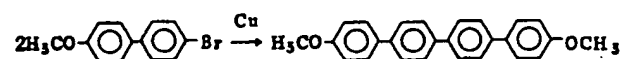
で表わされる4,4'-ジヒドロキシクォーターフェニルとアルキレンオキシド、アルキレンカーガネートまたはハロアルカノールを反応させることによる一般式(I)で示される4,4'-ジヒドロキシクォーターフェニル誘導体の製造方法が提供される。特にRが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基であり、

$m = n = 1$ である一般式(I)で表わされる化合物およびその製造方法が提供される。

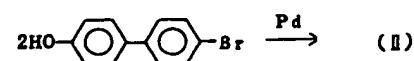
本発明の化合物は有機高分子化合物例えばポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーガネート樹脂、液晶性樹脂等のモノマーとして使用され高耐熱性、難燃性、耐溶剤性、耐候性その他化学的、物理的性質に優れた樹脂を与え、又その他の樹脂に添加して優れた化学的、物理的性質の改良効果を発揮する。

式(II)で示される4,4'-ジヒドロキシクォーター

フェニル(以下DOQと略記する)は、4-ブロム-4'-メトキシビフェニルを銅粉の共存下加熱二量化後脱メチル化を行なうことにより(J.C.S., 1940, pp 1379~1382)、又は4-ブロム-4'-ヒドロキシビフェニルをパラジウム触媒の存在下二量体化することにより(本出願人により出願の発明方法)、得ることができる。



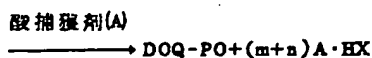
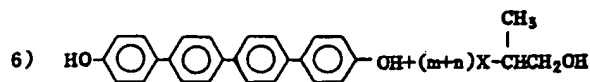
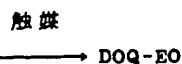
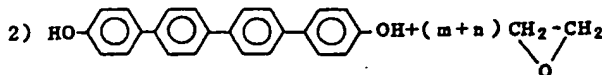
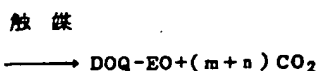
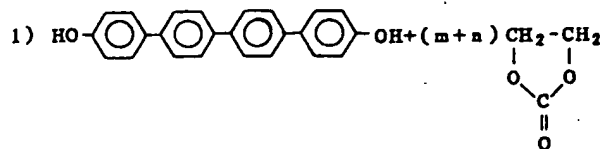
→(I)



DOQを、ヒドロキシエチル化剤、例えばエチレンカーガネート、エチレンオキシド又は2-ハロエタノールと適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下で反応させてジ(ヒドロキシエチル)化-DOQ(以下DOQ-EOと略記する)を製造する。

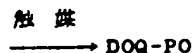
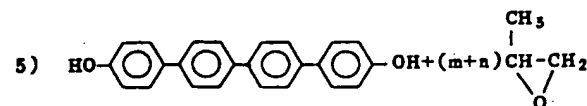
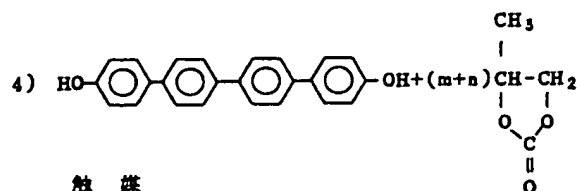
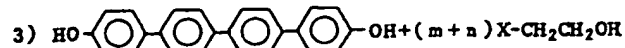
また同様に DOQ を、ヒドロキシプロピル化剤、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンオキサイド、又は 2-ハロプロパノールと適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下で反応させて、ジ(ヒドロキシプロピル)化-DOQ (以下 DOQ-PO と略記する) を製造する。

それらの反応式を次に示す



(反応式 3) 及び 6) で X はハロゲン原子、A は酸捕獲剤を表わす)

1) 式の反応については後述する。2) 式の反応は、通常不活性溶媒中で DOQ と 2 モル以上のエチレンオキシドとを密閉反応器中で触媒(有機又は無機塩基)の共存下に加熱することにより行なわれる。3) 式の反応は、通常不活性溶媒中で DOQ と 2 モル以上の 2-ハロエタノールとを密閉反応器中で酸捕獲剤(有機又は無機塩基)の共存下に加熱することにより行われる。また、4) 式の反応については通常不活性溶媒中で DOQ と 2 モル以上のプロピレンカーボネートを触媒(有機又は無機塩基)の共存下に加熱することにより行なわれる。5) 式の反応は、通常、不活性溶媒中で DOQ と 2 モル以



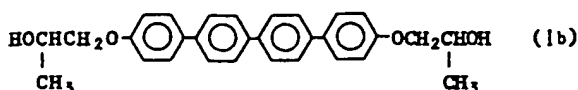
上のプロピレンオキシドを触媒(有機又は無機塩基)の共存下に行なわれる。6) 式の反応は、通常不活性溶媒中で DOQ と 2 モル以上の 2-ハロプロパノールとを密閉反応器中で酸捕獲剤(有機又は無機塩基)の共存下に加熱することにより行なわれる。

上記 6 種の反応において、2) 式の反応はエチレンオキシドの付加モル数の制御が困難であり 3) 式及び 6) 式の反応は反応速度が遅く、副反応(特

に X-CH₂CH₂OH、X-CH(CH₃)CH₂OH の閉環又は自己重合反応)の発生が大きい。これに対して、1) 式及び 4)、5) 式の反応は反応速度が早く、付加モル数の制御も容易で、特に m = n = 1 である DOQ-EO すなわち次式 (1a)、及び DOQ-PO すなわち次式 (1b)



(1a)



て表わされる化合物の製造に通じている。

次にエチレンカーボネートを使用する場合の本発明の製造方法(1)式の反応)の実施態様例について説明する。

攪拌機、温度計、還流冷却器及び装入口を備えた反応器にDOQ、エチレンカーボネート及び不活性溶媒を装入する。エチレンカーボネートの使用量は目的物の式(1)の化合物のエチレンオキシド基含有数に応じて選択される。

例えば式(1)の $m=n=1$ である場合は、DOQ 1モル当りエチレンカーボネート2モル以上(4モル程度まで)、 $m=n=2$ の場合は4モル以上(8モル程度まで)が使用されるが、 m および n の数は反応温度及び時間、触媒量によっても制御される。

式(1)の m 及び n の数は使用目的によって選択さ

4～6時間行なわれるが、液体クロマトグラフにより目的物の生成状況をチェックしながら制御するのが有利である。

反応終了後反応混合物を冷却、伊過、洗浄して目的物を得る。この場合伊過がやや困難であるので、反応混合物を静置して上澄液を傾斜分離し、沈降物に洗浄液を加えて、攪拌、静置、分液後伊過又はそのまま乾燥する。洗浄液の操作は使用した溶媒に応じて適宜選択される。

かくして得られた粗製DOQ-EOは通常再結晶精製を行なう。粗製DOQ-EO 1部に対して適当な溶媒例えばスルホラン30～40部を加えて150℃前後に加熱、溶解、必要ならば活性炭を添加し、熱伊過し、必要ならば5～10℃に冷却し、析出物を伊過、洗浄、乾燥して精製品を得る。精製後母液をさらに濃縮(熱伊過)、冷却、伊過して2次晶出物、さらに3次晶出物を得る。これらは通常再結晶に循環使用することができる。

[実施例]

次に本発明の実施例について説明する。

れるが、通常20程度までで、特に $m=n=1$ のものが広く有利に使用される。

不活性溶媒はDOQ 1部(重量、以下同じ)当り1～100部、通常3～50部程度を使用する。溶媒はDOQ及び/又はDOQ-EOを必ずしも溶解する必要はなく、反応は懸濁状態でも十分進行する。不活性溶媒としてはエチレングリコール低級アルキルエーテル、プロピレングリコール低級アルキルエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、スルホラン(テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が列挙される。溶媒は必ずしも必要でないが操作上は使用した方が都合が良い。

上記混合物を攪拌下還流温度又は130℃～250℃に加熱し、触媒を添加する。触媒としては、塩基性化合物、例えば水酸化アルカリ、炭酸アルカリ等が使用される。使用量はDOQの0.1～10重量%程度である。

反応は同温度で通常1～15時間、好ましくは

実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却器及び装入口を備えた反応器にDOQ 67.9g(0.2モル)、エチレンカーボネート52.8g(0.6モル)及びスルホラン(テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド)460gを装入し、攪拌下130℃～140℃で無水炭酸カリウム粉末0.2gを、約30分後さらに0.2g(計0.4g)を添加後、同温度に30分間保ったのち、昇温し160℃で約3時間反応させた。

反応混合物を冷却後、吸引ろ過し、水洗し、メタノール500mlで洗浄した後、100℃で約2時間減圧乾燥して灰白色の結晶83.4g(粗収率98%対DOQ)を得た。

この粗DOQ-EOを2500mlのスルホランから再結晶して得られた精製品は、白色結晶でDTAで測定した融点が390℃(偏光融点顕微鏡法で412℃)、液体クロマトグラフによる純度が99.0%であった。このものの元素分析値は次の通りで、一般式(1)のRがエチル基で m 及び n が1である前

配式 (1a) で表わされる化合物 (分子式 $C_{28}H_{26}O_4$) であることが認められた。

元素分析値

	C (%)	H (%)
測定値	79.65	6.25
理論値	78.85	6.15

($C_{28}H_{26}O_4$ として)

又このものの赤外線吸収スペクトル (臭化カリウム錠剤法) を第 1 図に示す。

実施例 2

実施例 1 と同様の装置を有する反応器に DOQ 67.6 g (0.2 モル)、プロピレンカーボネート 61.2 g (0.6 モル) 及びスルホラン 460 g を装入し、攪拌下 130 ~ 140 °C で無水炭酸カリウム粉末 0.2 g を、約 30 分後さらに 0.2 g (計 0.4 g) を添加後、同温度に約 30 分間保ったのち、昇温し 160 °C で約 3 時間反応させた。

反応混合物を冷却後吸引ろ過し、水洗し、メタノール 500 ml で洗浄した後、100 °C で約 2 時間減圧乾燥して灰白色の結晶 87.1 g (粗収率

96% 対 DOQ) を得た。

この DOQ を 2500 ml のスルホランから再結晶して得られた精製品は白色結晶で融点が 353 °C (DTA)、液体クロマトグラフによる純度が 99.0% であった。このものの元素分析値は次の通りで、一般式 (I) の R がプロピル基で m 及び n が 1 である前配式 (1b) で表わされる化合物 (分子式 $C_{30}H_{30}O_4$) であることが認められた。

元素分析値

	C (%)	H (%)
測定値	78.8	6.57
理論値	79.27	6.65

($C_{30}H_{30}O_4$ として)

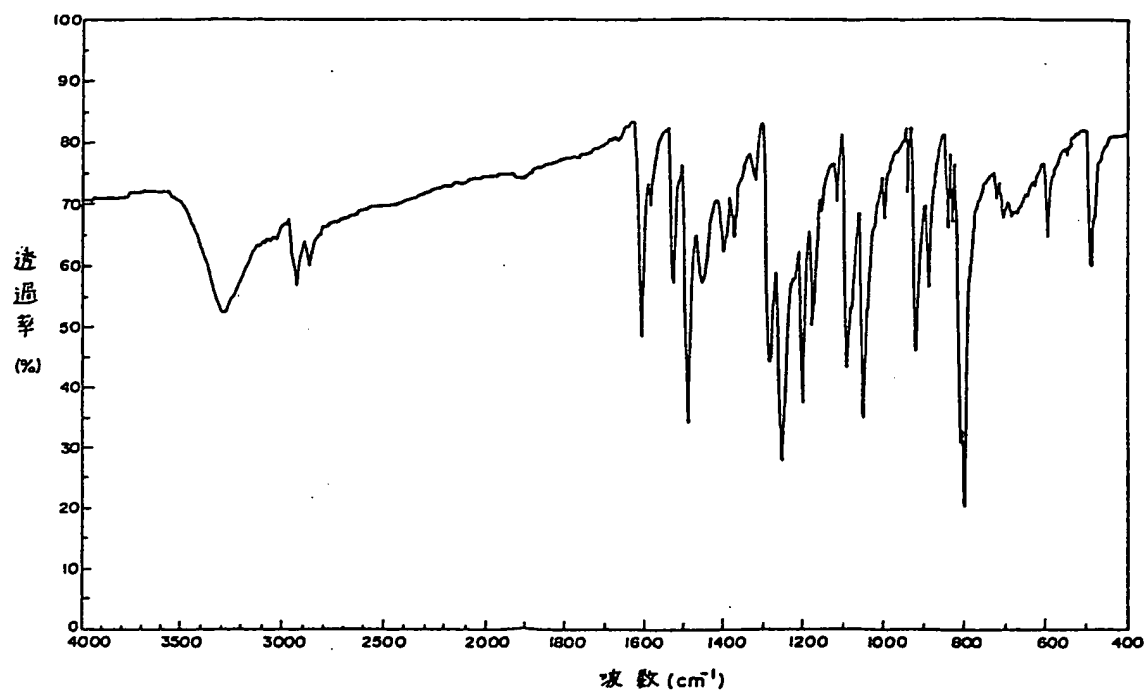
又このものの赤外線吸収スペクトル (臭化カリウム錠剤法) を第 2 図に示す。

4. 図面の簡単な説明

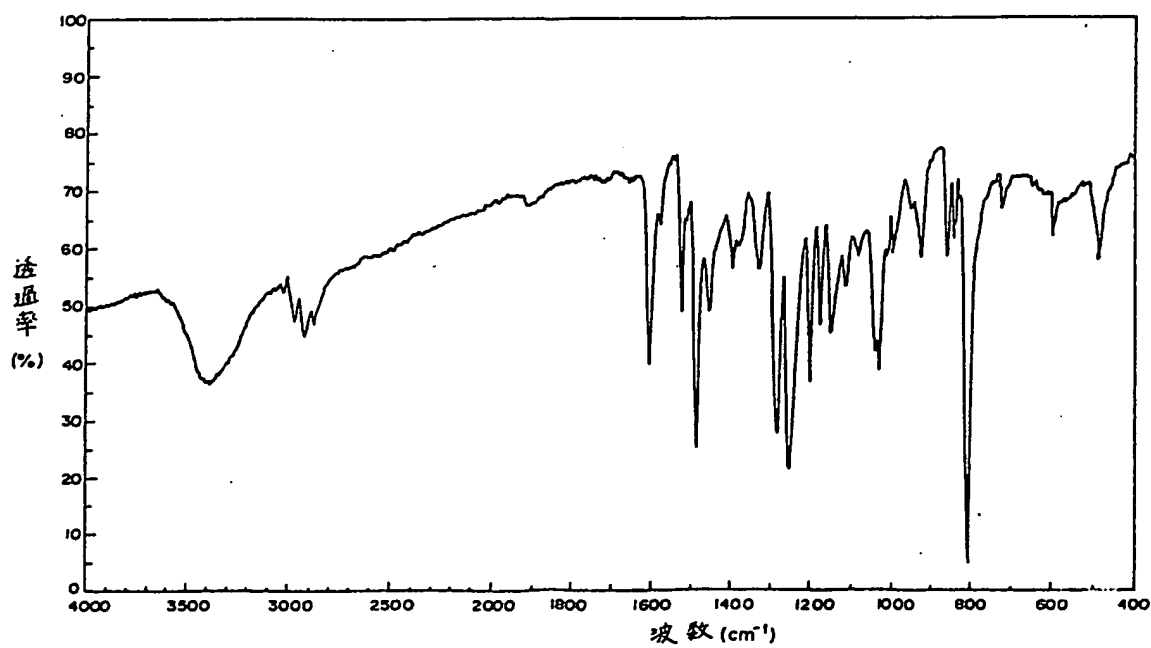
第 1 図は、実施例 1 で得られた精製 DOQ-EO (一般式 (I) で R がエチル基、m = n = 1 である式 (1a) の化合物) の赤外線吸収スペクトルであり、第 2 図は、実施例 2 で得られた精製 DOQ-PO (一

般式 (I) で R がイソプロピル基、m = n = 1 である式 (1b) の化合物) の赤外線吸収スペクトルであり、横軸は波数 (cm^{-1})、縦軸は透過率 (%) を示す。

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 3

C 08 G 18/32
18/48
63/66
64/02
64/16
65/38
67/00

識別記号

NDS
NDZ
NNG
NNH
NPT
NPT
NQV
NRA

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
6904-4 J
6904-4 J
8933-4 J
8933-4 J
7921-4 J
7921-4 J